Beobachtungen über Pyroelektrizität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

Walter Ackermann
aus Coburg

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Göttingen
Gedruckt bei Hubert & Co., G. m. b. H.
1914

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Woldemar Voigt.

Meinen Eltern

Inhalt.

1. Einleitung.
2. Versuchsanordnung.
3. Anordnung der Präparate.
4. Beobachtungsmethode.
5. Die pyroelektrische Konstante von Turmalin in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.
6. Die pyroelektrische Konstante anderer Kristalle:
   a) Lithiumsulfat-Monohydrat.
   b) Lithiumseleniat-Monohydrat.
   c) Neutralweinsaures Kalium.
   d) Lithiumtrinatriumseleniat.
   e) Lithium-Kaliumsulfat.
   f) Rechtsweinsaures Ammonium.
   g) Lithium-Natrium-Sulfat.
   h) Strontiumditartrat.

Anhang: Kurventafeln.

1. Einleitung.

Die Pyroelektrizität ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen[1]). Gaugain[2]) war wohl der erste, der die Haupteigenschaften der Pyroelektrizität an Turmalin feststellte: die an den Enden des Kristalls entstehende Elektrizitätsmenge hängt nur von Anfangs- und Endtemperatur ab, ist proportional dem Querschnitt des Präparates und unabhängig von dessen Länge. Bald darauf gab W. Thomson[3]) eine theoretische Erklärung für diese Erscheinungen. Ein pyroelektrischer Kristall besitzt nach ihm ein permanentes elektrisches Moment, das aber für gewöhnlich nach außen nicht zur Geltung kommt, da sich infolge der Leitfähigkeit der Luft und der Oberfläche des Kristalles an dieser eine kompensierende Ladung niederschlägt. Das elektrische Moment ändert sich bei einer Temperaturänderung, sodaß sich scheinbare Ladungen an den Enden des Präparates bilden, bis sich von neuem die kompensierende Ladung ins Gleichgewicht gesetzt hat mit dem elektrischen Moment. Auf Grund dieser Anschauungen ging E. Riecke[4]) an eine ausführliche quantitative Bestimmung und experimentelle Bestätigung der Theorie heran. Sogar bestimmte er die Abhängigkeit des elektrischen Momentes von der Temperatur. Es entstand bei fünf brasilianischen Turmalinen im Mittel eine Oberflächenladung $e = 1{,}13\,\tau + 0{,}0052\,\tau^2$ pro cm^2, wenn der Kristall von 18°C aus um τ^0 erwärmt wurde. Diese Beobachtungen wurden vorgenommen nur in einem Inter-

---

[1]) Historische Orientierung findet man bei H. Hankel (Abh. d. Kgl. Ges. d. Wiss. in Leipzig, math.-phys. Klasse, Bd. 10, p. 345, 1874) und in Schedtlers Dissertation (Marburg 1886). Ferner eine kurze Darstellung in Voigts Lehrbuch der Kristallphysik (Leipzig 1910) p. 228 ff.

[2]) Gaugain, Abh. in den C. R. von 1856—1859.

[3]) W. Thomson, Phil. Mag. (5) Bd. 5, p. 26, 1878; Math. Phys. Papers, Bd. 1, p. 315.

[4]) E. Riecke, Gött. Nachr. 1885, p. 405; 1887, p. 151; Wied. Ann. Bd 28, p. 43, 1886; Bd. 31, p. 889, 1887.

vall von ca. 175°C bis zur Zimmertemperatur und sind dem prinzipiellen Einwand ausgesetzt, daß wegen der Verwendung von Kristallen in ihrem natürlichen Zustande keine wohl definierten Verhältnisse vorlagen.

Um die Beobachtungen über die Pyroelektrizität wesentlich zu fördern, gab Herr Geheimrat Voigt Anregung zu einer Arbeit Hayashis[1]), worin dieser noch einmal mit einwandfreiem Material die Pyroelektrizität bei 18°C quantitativ an Turmalin und außerdem an sehr vielen anderen pyroelektrischen Kristallen bestimmte, von denen bis dahin gar keine quantitativen Beobachtungen vorlagen.

Als systematische Fortsetzung dieser Arbeiten ist die Bestimmung der Abhängigkeit von der Temperatur anzusehen, die gerade gegenwärtig von Interesse ist, wo man sich um eine Molekulartheorie der Materie bemüht.

Noch aus einem anderen Grunde ist die Beobachtung der Pyroelektrizität von Interesse. Es ist die Frage viel erörtert worden, ob die Pyroelektrizität lediglich eine piezoelektrische Erscheinung sei, d. h. lediglich hervorgerufen werde durch die mit einer Temperaturänderung verbundene Deformation. W. Voigt[2]) berechnete aus seinen Beobachtungen 1898, daß bei Turmalin etwa 20% der Gesamterscheinung auf wahrer Pyroelektrizität beruht. Nach den Beobachtungen von Lissauer[3]), wonach die piezoelektrische Konstante von der Temperatur unabhängig ist, und den hier vorliegenden, wonach die pyroelektrische Konstante eine Funktion der Temperatur ist, hängt die Beantwortung der Frage nur noch von der Beobachtung der thermischen Dilatation ab.

Im Folgenden soll nun die Versuchsanordnung dargestellt werden, mit deren Hilfe es gelang, die Pyroelektrizität des Turmalins von −250° bis +375°C zu bestimmen. Die abnehmende Isolation auf dem Turmalin selbst setzte der Temperatursteigerung eine natürliche Grenze. Viele andere Kristalle wurden zwischen −250°C und +79°C beobachtet. Eine Verallgemeinerung der Resultate dürfte hiernach auf die pyroelektrischen Erscheinungen an anderen azentrischen Kristallen zulässig sein.

---

[1]) F. Hayashi, Gött. Diss. 1912.

[2]) W. Voigt, Gött. Nachr. 1898, p. 166. Ann. Bd. 60, p. 1030, 1898.

[3]) Lissauer, Diss. München 1907.

2. Versuchsanordnung.

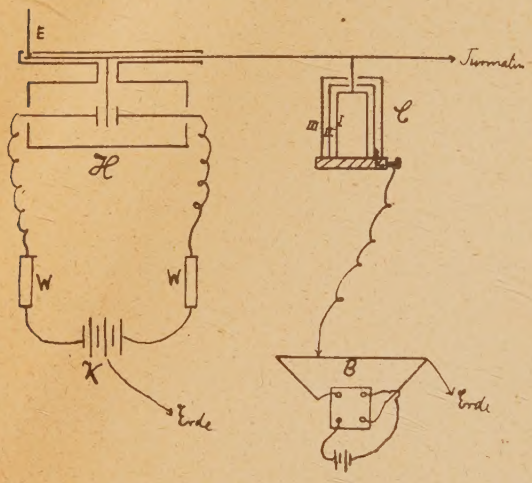
Es entsteht Pyroelektrizität auf einem geeigneten Kristall, wenn er von einer Temperatur auf eine andere gebracht wird, und zwar ist die an einem Ende entstehende Elektrizitätsmenge negativ und gleich groß bei Abkühlung, wenn sie bei der entsprechenden Erwärmung positiv gewesen ist. Soll nun dieser Effekt auf seine Abhängigkeit von der Temperatur hin untersucht werden, so ist erforderlich, daß man sich auf hinreichend kleine Temperaturerhöhungen resp. -erniedrigungen beschränkt, innerhalb deren der Effekt proportional der Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur ist. Bei den folgenden Untersuchungen wurden Temperaturdifferenzen zwischen 1,5° und 2,5° angewendet.

Vier wichtige Erfordernisse werden bei unserer Aufgabe in experimenteller Hinsicht gestellt:

1. ein Apparat zur Messung kleinerer Elektrizitätsmengen,
2. ein thermisch homogenes und zeitlich konstantes Bad, sodaß in den Kristallen keine Spannungen auftreten, die bei Veränderung Piezoelektrizität hervorrufen würden,
3. ein Bad, das um einige Grade höher oder tiefer temperiert ist, als das unter 2 beschriebene, aber sonst dieselben Eigenschaften besitzt,
4. die Differenz der Badtemperaturen muß sehr genau gemessen werden können.

1. Zur Messung der Elektrizitätsmengen wurde ein Hankelsches Elektrometer benutzt (s. Fig. 1: *H*). Die beiden Platten des Elektrometers werden vermittelst einer Krügerbatterie (*K*) auf $+50$, -50 Volt geladen unter Vorschaltung je eines Graphitwiderstandes (*W*). Ein Mikroskop mit Okularmikrometer gestattet den Ausschlag des Fadens zu beobachten. Bei den Beobachtungen war der Plattenabstand so reguliert, daß ein Volt Spannung einen Ausschlag von 40 Skalenteilen hervorrief. Vor mechanischen Erschütterungen war das Elektrometer dadurch geschützt, daß der Holztisch, von dem es getragen wurde, solide in die Wand eingebaut war, ohne den Fußboden zu berühren. Das Elektrometer wurde nur als Nullinstrument benutzt, was zweierlei Vorteile bot. Einmal wurde jede Graduierung überflüssig, und zweitens wurden Verluste durch unvollständige Isolation vermieden, da die Spannung immer unterhalb 0,025 Volt gehalten

wurde. Die Kompensation der auf den Kristallen entstehenden Elektrizität erfolgte durch Verwendung eines Harmskondensators (C)[1]), an den eine variable Spannung angelegt wurde. Der Kondensator besteht aus drei gegeneinander isolierten Metallzylindern *I*, *II*, *III*. *III* ist geerdet und schützt die beiden anderen elektrostatisch. Die Zuleitung von *I* geht zum Elektrometer, die von *II* zur Brückenanordnung (B). Legt man eine Spannung an *II* an, so wird auf *I* eine Ladung influenziert, die nur von der Spannung und der Influenzkapazität von *I* gegen *II* abhängt. Die Influenzkapazität ist variabel infolge der Verschiebbarkeit von *I* gegen *II*, eine für unsere Zwecke besonders wichtige Eigenschaft; denn da Elektrizitätsmengen von sehr verschiedenen Größen zu messen waren, so hätte bei fester Kapazität die Empfindlichkeit der Messungen kleiner Mengen leiden müssen. An einen Widerstandsdraht war die Spannung eines Akkumulators angelegt; seine Länge war in tausend Teile geteilt, und man konnte bequem die benutzte Spannung mit 0,005 Volt Sicherheit ablesen. Ein Kommutator gestattete, auf dem Harmsschen Kondensator nacheinander gleiche entgegengesetzte Elektrizitätsmengen zu influenzieren. In der Figur zeigt *E* die Stelle an, wo man den Elektrometerfaden (einen Wollaston-Platindraht) erden resp. isolieren kann. Besonders hervorgehoben sei, daß sämtliche Teile der Elektrometeranordnung (selbst die Krügerbatterie und die Zuleitungen zu den Elektrometerplatten) gut elektrostatisch geschützt sein mußten, wenn man wirklich ruhige Einstellung des Fadens erzielen wollte.



Figur 1.

[1]) Harms, Phys. Zs. 5, p. 47, 1904.

2 und 3. Zur Herstellung konstanter, homogener Temperaturen wurden anfangs Ölbäder (Paraffinöl) benutzt, wie es auch Hayashi bei seinen Beobachtungen (Pyroelektrizität bei 18°C) getan hatte. Aber abgesehen von der umständlichen Anordnung, die hierbei erforderlich ist (zwei Bäder in einer Umgebung, die selbst annähernd die Temperatur der Bäder besitzen muß, damit der Kristall während des Umwechselns nicht allzu großen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist), konnte Paraffinöl schon bei 100°C nicht mehr benutzt werden wegen zu schlechter Isolation. Daher versuchte ich ein Luftbad zu verwenden; es bietet insofern scheinbar einen Nachteil, als in Luft die Zu- oder Ableitung von Wärme viel langsamer erfolgt als z. B. in Paraffinbädern. Da ich aber Kristallpräparate von sehr kleinen Dimensionen verwenden konnte (durchschnittlich 2,3 × 2 × 10 mm), so nahm der Kristall schon nach ca. 4—5 Minuten die neue Temperatur an. Hingegen bringt das Luftbad neben vorzüglicher elektrischer Isolation einen großen Vorteil gerade für unser Problem mit sich. Es handelt sich darum, zu verschiedenen konstanten Temperaturen, die man sehr einfach durch Verwendung von Siedepunkten verschiedener Substanzen erhalten kann, eine kleine ca. 2° betragende Temperaturerhöhung oder -erniedrigung hinzuzufügen. Eine Temperaturerhöhung wird nun durch folgenden Apparat, den Herr Dr. Rümelin (Aachen) angegeben hat, aufs einfachste erreicht:

Eine Messingröhre von 13 mm lichter Weite, 0,5 mm dicker Wandung und 25 cm Länge, an einem Ende mit hart angelötetem Boden versehen, wird mit isoliertem Konstantandraht (0,7 mm Dicke) gleichmäßig umwickelt. Dieser Draht dient zur elektrischen Heizung. Dann wird ein zweites Messingrohr von 17 mm lichter Weite und 0,5 mm dicker Wandung darüber gezogen. Auch dieses Rohr besitzt einen hart angelöteten Boden, über dem sich eine hinreichend dicke Schicht Asbest zur Wärmeisolation befindet. Wird nun der

Figur 2.

Apparat in eine siedende Substanz getaucht, z. B. Wasser, so stellt sich im Innenraum bald eine konstante Temperatur von annähernd 100°C her, falls nur die Öffnung oben hinreichend abgedichtet ist. Läßt man dann einen geringen Strom durch den Konstantandraht fließen, so entsteht eine Temperaturerhöhung, die sich ziemlich rasch einem der Stromstärke entsprechenden Maximum annähert. Es stellt sich ein thermisches Gleichgewicht her zwischen der Zuführung der Joulewärme und der Abführung der Wärme an die siedende Flüssigkeit. Somit ist die große Vereinfachung erreicht, daß in demselben Gefäß die beiden verschiedenen Temperaturen hergestellt werden, und zwar in der kurzen Zeit von vier Minuten. Nicht zu unterschätzen ist ferner die gleichmäßige Temperaturveränderung, die bei den kleinen Dimensionen des Präparates eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Kristall verbürgt.

Die zeitliche Konstanz der Temperatur ist vorzüglich; Beobachtungen, die 15 Minuten dauerten, ergaben eine allmähliche Schwankung von 0,01°C (die Temperaturmeßmethode s. unter 4). Die Länge des Apparats von 25 cm war wegen der räumlichen Temperaturkonstanz gewählt worden, denn bei kürzeren Röhren, die zuerst verwandt wurden, fand sich ein relativ starker Temperaturgradient nach oben. Bei einer Röhre von 18 cm Länge fand sich beispielsweise:

1 cm über dem Boden eine Temp. von 0,040° tiefer als am Boden
2 „ „ „ „ „ „ „ 0,215° „ „ „ „
3 „ „ „ „ „ „ „ 0,400° „ „ „ „
4 „ „ „ „ „ „ „ 0,680° „ „ „ „

Hingegen besteht bei der 25 cm langen Röhre ein Temperaturgefälle von nur 0°,035 für 2 cm Abstand vom Boden.

Die räumliche Homogenität der Temperatur, welche sich herstellte, wenn die elektrische Heizvorrichtung im Apparat nicht in Tätigkeit gesetzt wurde, verschwand nun aber, sobald geheizt wurde. Und zwar nahm die Temperatur zunächst mit wachsendem Abstande zu, beispielsweise:

1 cm über dem Boden eine Temp. von 0,4° höher als am Boden
1,8 „ „ „ „ „ „ „ 0,94° „ „ „ „

Diesem Mißstand konnte jedoch leicht dadurch abgeholfen werden, daß ein Kupferklotz (*K*, s. Fig. 2) mit konisch gebohrtem Loch in die innere Messingröhre eingeführt wurde, welcher infolge

seiner guten Leitfähigkeit einen guten Wärmeausgleich im unteren Teil des Gefäßes bewirkte. Auch erwies es sich als vorteilhaft, zwischen die beiden Böden Asbest (*A*) zu stampfen, um möglichst vor Wärmeabfuhr nach unten zu schützen. Jetzt erhielt ich folgende Werte:

ohne elektrische Heizung (ca. 100°C):

1 cm über dem Klotz eine Temp. von 0,01° tiefer als unmittelbar über dem Klotz

2 „ „ „ „ „ „ „ 0,02° tiefer als unmittelbar über dem Klotz

mit elektrischer Heizung (ca. 103°C):

1 cm über dem Klotz eine Temp. von 0,01° tiefer als unmittelbar über dem Klotz

2 „ „ „ „ „ „ „ 0,01° tiefer als unmittelbar über dem Klotz

Damit ist eine räumliche Homogenität der Temperatur erreicht, die bei den 1,2 cm langen Präparaten vollkommen genügt, zumal die geringe Differenz von 0,01° pro cm in beiden Fällen in demselben Sinne auftritt, also bei der Messung der Pyroelektrizität glatt herausfällt.

4. Die Temperaturmessung wurde mit einem Kupfer-Konstantanthermoelement vorgenommen. Hierbei wurde ein Deprez-d'Arsonval-Galvanometer benutzt mit objektiver Ablesung bei einem Skalenabstand von ca. 120 cm. Um eine ruhige Nullage zu erhalten, mußte dieses sehr sorgfältig durch Watte und Blechkasten vor Luftbewegung und Temperaturschwankungen geschützt werden. Auch erwies es sich als notwendig, den Kommutator, der als Ausschalter benutzt wurde, unter Petroleum zu setzen und dies beständig zu rühren. Unterließ man dies, so wanderte die Nullstellung des Thermoelementes bei der angewandten hohen Empfindlichkeit (1° ca. 10 cm Ausschlag auf der Skala) langsam, indem die Quecksilbernäpfe sich auf verschiedenen Temperaturen befanden und somit ein sekundäres Thermoelement darstellten.

Ist somit der Grundgedanke der experimentellen Anordnung dargelegt, so bleibt noch übrig, auf Einzelheiten einzugehen. Diese gruppieren sich um die Probleme der Herstellung verschiedener konstanter Temperaturen, der elektrischen Isolation und der Temperaturmessung.

Es sind natürlich Siedepunkte verschiedener Substanzen zu den konstanten Temperaturbädern benutzt worden. Es wurde verwandt:

Benzol, Siedepunkt:	80,3°	Naphtalin, Siedepunkt	218°
Wasser, „	100°	Diphenylamin, „	310°
Xylol, „	138,5°	Anthrachinon, „	384°

Zu tiefen Temperaturen eigneten sich:

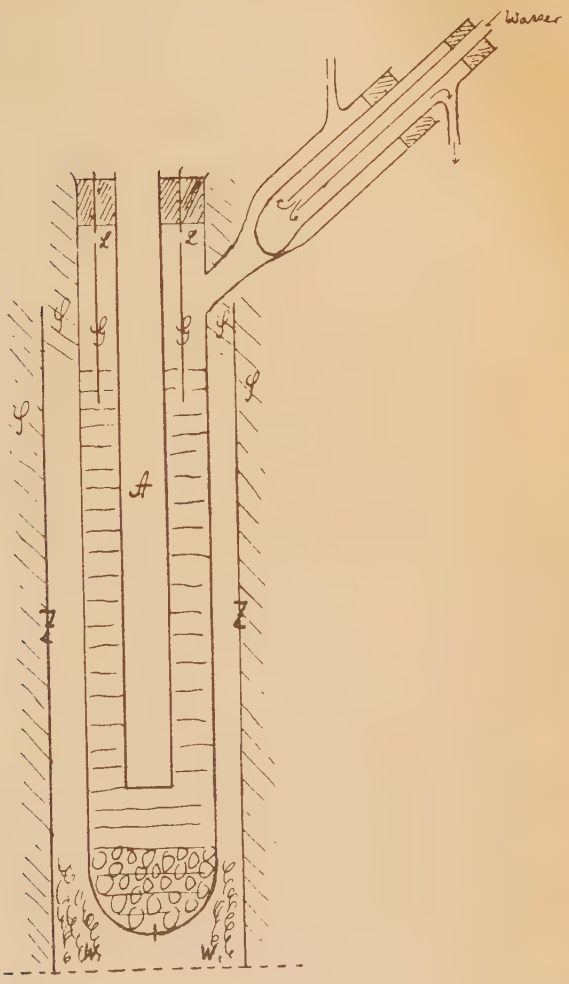
Eis + Wasser	0°	Flüssige Luft	ca. —190°
Eis + Kochsalz	—21°	Flüssiger Wasserstoff	—252°
Kohlensäure-Alkohol	ca. —75°		

Um bei den oberhalb der Zimmertemperatur siedenden Substanzen ein gleichmäßiges Sieden zu erreichen, wurde das in Fig. 3 skizzierte Gefäß verwandt.

Es war ein Glasgefäß von 30 cm Länge und 5 cm Durchmesser, in dessen Boden ein kurzer Platinstift eingeschmolzen war, um das Eintreten des Siedens zu erleichtern; außerdem dienten hierzu Glaskugeln. *A* bezeichnet den in Fig. 2 dargestellten Apparat, der an seinem Rande vermittelst eines Korkes in das Glasgefäß eingesetzt wird. Zur Kühlung des Dampfes von Benzol, Wasser und Xylol wurde Wasser benutzt, das, wie in der Fig. 3 angedeutet, ständig durch die Beckmannsche Kühlvorrichtung floß. Bei Naphtalin, Diphenylamin und Anthrachinon genügte Luftkühlung, es wurde ein etwa 1 m langes Rohr von 2,5 cm Durchmesser an Stelle des Wasserkühlers angesetzt. Um den Apparat (*A*) bis dicht unter den Korkrand mit Dampf zu umspülen, wurde noch ein Glasrohr (*G*) in dem Kork befestigt, das bis in die siedende Flüssigkeit tauchte und unmittelbar unterhalb des Korks Öffnungen (*L*) hatte, durch die der Dampf austreten konnte. Hierdurch wurde erreicht, daß die vom Kühler zurückfließende Flüssigkeit, die sich nicht mehr auf der Siedetemperatur befand, nicht mit dem Apparat *A* in Berührung kam. Bei Diphenylamin und Anthrachinon wurde ein ganz analoges Gefäß aus Messing mit hartgelöteten Verbindungen benutzt. Die Heizung geschah durch Bunsenbrenner. Vor seitlichem Wärmeverlust wurde das Gefäß durch einen Messingzylinder (*Z*) geschützt, der ganz mit Asbest umwickelt war; oben wurde mit Asbest (*A*) abgedichtet, unten mit Glaswolle (*W*).

Für tiefe Temperaturen (Kohlensäure-Alkohol, flüssige Luft) wurde ein Dewargefäß benutzt von 30 cm Länge und 5 cm lichter Weite. Einige Abänderungen der Anordnung bei Ver-

wendung flüssigen Wasserstoffes seien erwähnt. Benutzt wurde der Nernstsche Apparat[1]); er arbeitet nach dem Lindeschen Gegenstromprinzip unter Vorkühlung mit flüssiger Luft. Freilich



Figur 3.

verbraucht er, wenn, wie in unserem Fall, ohne Kompressor gearbeitet wird, sehr viel Wasserstoff; die Bomben können nur bis zu einem Druck von 70 Atm. ausgenützt werden. Im übrigen

[1]) Beschrieben von Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 735—737.

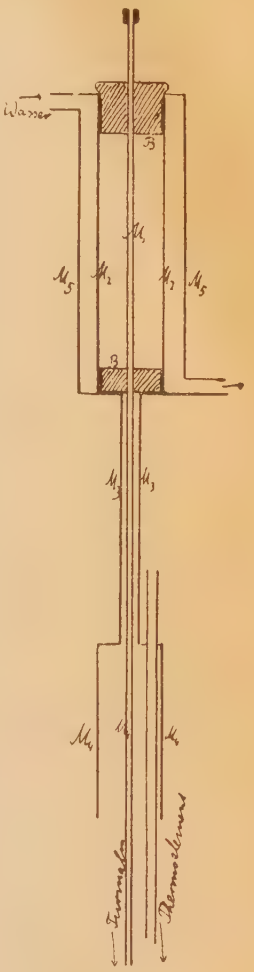
ist die Anordnung des Apparats sehr bequem: vor allem konnte der verflüssigte Wasserstoff gleich in dem Dewargefäß benutzt werden, wo er sich kondensiert. Ein ca. 50 cm langes Rohr von 2,5 cm Durchmesser führt hinab zu dem Dewargefäß; daher mußte der in Fig. 2 dargestellte Apparat verlängert werden. An ein ca. 55 cm langes Glasrohr von 14 mm Durchmesser wurde ein kleiner Apparat von der Art des in Fig. 2 skizzierten angekittet. Seine Länge betrug etwa 12 cm, die lichte innere Weite 15 mm; er wurde 3 cm über das Glasrohr gezogen und mit einem Wachskolophoniumkitt aufgekittet. Es mußte bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes als Zuleitungsrohr ein Wärmeisolator benutzt werden, weil es mit dem Außenraum in Berührung kommt; sonst hätte wegen zu starker Wärmeabfuhr die räumliche Homogenität des Temperaturfeldes gelitten. Es ist aber sehr schwer, einen Kitt zu finden, der bei diesen tiefen Temperaturen auf Glas haftet. Auch jener Wachskolophoniumkitt [1]) wurde brüchig in flüssiger Luft: wenn man aber abwechselnde Lagen von gutem Isolierband und jenem Kitt verwendet, so ist die Dichtung selbst bei flüssigem Wasserstoff eine befriedigende.

Die größte Sorgfalt war auf die elektrische Isolation zu verwenden, damit die auf den Kristallenden entstehende Pyroelektrizität mit möglichst geringen Verlusten gemessen werden konnte. Deshalb wurden für die Abführung der entstehenden Elektrizitätsmengen zum Elektrometer folgende Anordnungen getroffen:

Das Kristallpräparat (T) (s. Abschn. 3) hängt an zwei Drähten, von denen der eine zur Erde führt; der andere geht durch eine enge Messingröhre (M_1, s. Fig. 4) hindurch, die in zwei Bernsteinstücken (B) festsitzt und somit genau in die Achse einer Messingröhre von lichter Weite 13 mm (M_2) fällt. Diese ist etwa 6 cm lang und setzt sich fort in einer engeren Messingröhre von 3,5 mm lichter Weite und 5 cm Länge (M_3). An diese schließt sich noch ein kurzes Stück Messingrohr (M_4) an, das eine Weite von 12,5 mm hat und außen konisch abgefeilt ist, sodaß es gut zentrisch in den in der Fig. 2 skizzierten Apparat paßt. M_3 ist deshalb sehr eng gewählt, damit der Luftraum, dessen unterer Teil als konstantes Temperaturbad dient, nach oben möglichst gut abgeschlossen wird. Die beiden Bernsteinstücke bilden den

[1]) Hergestellt bei Jordan und Faust, Göttingen.

eigentlichen Abschluß. Sie werden gekühlt durch eine Wasserspülvorrichtung; die Röhre M_4 wird von einer weiteren Röhre M_5 umgeben, zwischen beiden bleibt ein Hohlraum, der von Wasser durchflossen werden kann. Diese Wasserkühlung der Bernsteine war erst bei Diphenylamin und Anthrachinon erforderlich, sonst genügte die Luftkühlung. Bei tiefen Temperaturen trat die Schwierigkeit auf, daß infolge der Abkühlung auch der oberen Teile des Apparates sich auf den Bernsteinen Wasser niederschlug, das natürlich die Isolation vollkommen aufhob. Daher wurde vor jeder Beobachtung der Apparat mit getrockneter Luft ausgeblasen, und der obere Bernstein ständig mit trockener Luft umspült. Die hierdurch erreichte Isolation war so gut, daß, falls ich die Messingröhre M_1 ohne Kristall auf ein Potential von 1 Volt auflud, der Ausschlag von 40 Skalenteilen auf 39 erst nach 5 Minuten herabsank. Selbst bei der hohen Temperatur des Siedepunktes von Anthrachinon, wo die Wasserkühlung benutzt wurde, war die Isolation der Bernsteine noch so gut, daß der Ausschlag von 40 auf 39 erst nach 2,5 Minuten erfolgte.



Figur 4.

Die Temperaturmessung mit Thermoelement setzt voraus, daß man die zweite Lötstelle auf einer konstanten Temperatur erhält. Um eine Empfindlichkeit von 10 cm Skala für 1° zu erhalten, muß man, da nur ganz schwache Ströme durch das Galvanometer hindurchgehen dürfen, entweder die beiden Lötstellen auf annähernd gleicher Temperatur halten, oder man muß einen konstanten Anteil des Thermostromes kompensieren. Beide Verfahren wurden angewandt. Bei 0° wurde die zweite Lötstelle in ein Gemisch von Eis und Wasser getaucht, wobei natürlich ein Rührer fortwährend in Betrieb sein mußte. Auch bei 100° wurde die zweite Lötstelle in den Dampf des siedenden Wassers

getaucht. Bei den übrigen beobachteten Temperaturen war es aber einfacher, die zweite Lötstelle nicht auf dieselbe Temperatur zu bringen, sondern entweder auf 0° oder 100° und die hierdurch auftretende elektrische Spannung zu kompensieren. Es wurde über ein Ohm, das in den Stromkreis Thermoelement-Galvanometer eingeführt war, ein zweiter Strom geleitet, der in entgegengesetzter Richtung floß, aber von gleicher Stärke, sodaß bei Herstellung des thermischen Gleichgewichtes kein Strom im Galvanometer auftrat. Dieser Widerstand von 1 Ohm wurde in das Petroleum des oben erwähnten Kommutators gesetzt, damit auch hierbei keine sekundären Thermoeffekte auftreten konnten. Der Kompensationsstrom wurde von einem Akkumulator geliefert, der über einem Widerstand von mindestens 200 Ohm (meist 600—1000 Ohm) geschlossen war, sodaß der Kompensationsstrom 0,01 Ampère nie überstieg. Seine zeitliche Konstanz war äußerst befriedigend. Sie wurde dadurch geprüft, daß man die Nullpunktslage des Galvanometers beobachtete. Innerhalb 15 Minuten traten Schwankungen von 1 mm ein, die aber wohl weniger auf Stromschwankungen, als auf Temperaturschwankungen beruhten (1 mm = 0,01°).

Die Graduierung des Thermoelementes wurde vorgenommen mit einem Widerstandsthermometer, wie es die Firma Heräus (Hanau) liefert. Zur Messung des Widerstandes stand mir ein schöner Kurbelwiderstandskasten von Siemens und Halske zur Verfügung, mit dem ich bei Verwendung eines Deprez-d'Arsonval-Galvanometers noch 0,001 Ohm genau bestimmen konnte. Dem entspricht eine Temperatur von 0,01°, sodaß die Messung die Genauigkeit von 1 % besitzt. Das von mir benutzte Widerstandsthermometer wurde für die Temperatur des flüssigen Wasserstoffes liebenswürdiger Weise im Institut des Herrn Prof. Kam. Onnes in Leiden graduiert.

3. Anordnung der Präparate.

Die Kristalle waren geschliffen in Form von schmalen Parallelepipeden. Die pyroelektrische Achse verlief parallel der Längskante. Die Länge betrug meist 1,2 cm, in wenigen Fällen waren die Präparate etwas länger.

Die Präparate von Turmalin waren für die Beobachtungen unter 100° an den Enden versilbert und verkupfert, woran

dünne Kupferdrähte gelötet waren. Für die höheren Temperaturen war das nicht mehr zulässig, da das Lot flüssig geworden wäre. Daher wurden Hütchen aus dünnem Kupferblech verwandt, auf die die dünnen Kupferdrähte hart aufgelötet werden konnten. Die Enden der Präparate wurden mit Silberfolie umwickelt und die Kupferhütchen mit leichtem Druck daraufgesetzt. Bei Zimmertemperatur sprechen gegen eine solche Art der Präparierung gewisse elektrische Störungen, wie sie Hayashi[1]) gefunden hatte und mit denen ich auch des öfteren zu kämpfen hatte. Es zeigen sich nämlich häufig kleine elektrische Spannungen, wenn entweder das Präparat nicht sauber genug behandelt war, oder wenn sich Spuren von Feuchtigkeit niedergeschlagen hatten. Bei Temperaturen über 100° und unter 0° habe ich nie solche Störungen beobachtet.

Die übrigen Präparate waren wie bei Hayashi in mit Aceton aufgelöstem Schellack bestrichen. An den beiden Enden waren sie mit Staniolfolie beklebt, und darauf wurde ein Kupferhütchen aufgesetzt.

4. Beobachtungsmethode.

Wenn die Apparate die gewünschte Temperatur angenommen hatten, wurde ein Kristall hineingesetzt. An dem einen Ende des Präparats war ein hinreichend langer Draht befestigt, sodaß er durch die enge Messingröhre M_1 (Fig. 4) ganz hindurchgeschoben werden konnte; oben wurde er dann elektrisch leitend mit einem Draht verbunden, der zum Elektrometer führte. Am anderen Ende des Präparates befand sich ein kürzerer Draht, der mit einem um das Thermoelement (Fig. 4) gewundenen geerdeten Draht verbunden wurde. Auf diesem Wege war es sehr einfach, die Präparate auszuwechseln.

War nun das Präparat eingeführt, so wurde an dem Galvanometer beobachtet, wann sich die Temperatur im Apparat konstant einstellte. Gleichzeitig zeigte das Elektrometer die allmählich entstehende Pyro- und Piezoelektrizität an. Es wurde solange gewartet, bis der Elektrometerfaden, isoliert, vollkommen ruhig blieb. Dies trat etwa drei Minuten später ein als die konstante Einstellung des Thermoelementes, die selbst nach 6 Minuten stattfand. Also konnte man 9—10 Minuten nach dem Einsetzen des Kristalls schon beobachten.

[1]) Cf. a. a. O. S. 12f.

Nachdem die Nullstellung des Elektrometerfadens und des Galvanometers (Temperaturmessung) abgelesen war, wurde die Erdung aufgehoben und gleichzeitig der nötige Heizstrom eingeschaltet, der die kleine Temperaturerhöhung von 1,5°—2,5° verursachte. Schon nach 4 Minuten war die Temperaturkonstanz von neuem hergestellt; etwa 15 Sekunden später zeigte die ruhige Einstellung des Elektrometers an, daß der Kristall die neue Badtemperatur angenommen hatte, sodaß also eine Beobachtung 4¼ Minuten dauerte. Etwa nach 3 Minuten waren 95% der endgültigen Temperaturerhöhung erreicht und etwa 90% der endgültig erzeugten Elektrizitätsmenge kompensiert; man sieht also, daß die elektrische Erscheinung infolge der schlechteren Wärmeleitung im Kristall etwas nachhinkt, aber in einem sehr geringen Grade.

Die erzeugte Elektrizität wurde immer gut kompensiert, sodaß sich nie größere Spannungen als 0,025 Volt bilden konnten; meist blieb die Spannung unterhalb 0,005 Volt.

Hierauf wurde die Temperatur am Galvanometer abgelesen und gleichzeitig das Elektrometer geerdet, wodurch die Nullstellung nochmals kontrolliert wurde. Dann wurde die Erdung wieder aufgehoben und der elektrische Heizstrom unterbrochen. Es kühlte sich der Apparat wieder ab, was nun etwas länger als die Erwärmung dauerte. Etwa 5½—6 Minuten mußte man warten, bis sich die Temperatur konstant einstellte; freilich trat hier der Vorteil auf, daß die elektrische Erscheinung fast konform der thermischen verlief.

Die pyroelektrische Konstante γ ist definiert durch den Grenzwert des Verhältnisses:

$$\frac{\text{die auf einer 1 cm}^2 \text{ großen, zur Achse senkrecht stehenden Fläche erzeugte Elektrizitätsmenge}}{\text{die die Pyroelektrizität erzeugende Temperaturveränderung.}}$$

Also für hinreichend kleines τ:

$$\gamma = \frac{K \,.\, V}{q \,.\, \tau},$$

wobei K = Kapazität
V = an die Kapazität angelegtes Potential
q = Querschnitt des Präparates und
τ = Temperaturdifferenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur bezeichnet.

K wird direkt in cm . gr . sec. durch den Harmsschen Kondensator gegeben. V wird durch die in Fig. 1 erwähnte Brückenanordnung bestimmt. Da die Brücke in 1000 Teile geteilt und ein Akkumulator von a Volt Spannung angelegt ist, so ist $V = \frac{a \,.\, Br}{300 \,.\, 1000}$ in cm . gr . sec., falls Br die an der Brücke abgelesene Zahl bedeutet.

Es ist $\tau = \frac{\Delta}{\Theta}$, wobei Δ den Skalenausschlag bedeutet, während Θ den Ausschlag für 1° angibt. Mithin ist:

$$\gamma = \frac{K \,.\, a \,.\, \Theta \,.\, Br}{300 \,.\, 1000 \,.\, q \,.\, \Delta} = \frac{K \,.\, a \,.\, \Theta}{300 \,.\, 1000 \,.\, q} \cdot \frac{Br}{\Delta}$$

Eine Beobachtungsreihe sei ausführlich angegeben:

kleiner gelbgrüner Turmalin, q = 0,023 cm²
Temperatur 79°
K = 21; a = 2,02; Θ = 9,975 cm.

Galv.-Skala v. u. n.	Δ	Br.	$\frac{Br}{\Delta}$	δ
46,75 20,45	26,30	570	21,67	— 0,01
20,20 46,60	26,40	570	21,59	— 0,09
46,85 21,20	25,65	557	21,715	+ 0,035
21,00 46,76	25,76	560	21,74	+ 0,06
46,90 21,90	25,00	542	21,68	+ 0,00
21,90 46,60	24,70	535	21,66	— 0,02
47,05 21,62	25,43	553	21,75	+ 0,07
21,60 46,80	25,20	545	21,63	— 0,05

Mittel: 21,68; mithin γ = 1,325.

$\frac{K \,.\, a \,.\, \Theta}{300 \,.\, 1000 \,.\, q}$ ist konstant bei den Versuchen; daher ist es nützlich, die Größe $\frac{Br}{\Delta}$ zu berechnen. Ihre Abweichungen vom Mittelwert sind mit δ bezeichnet, und somit gibt δ eine Anschauung von dem erreichten Grade der Übereinstimmung verschiedener Beobachtungen untereinander.

5. Die pyroelektrische Konstante von Turmalin in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Es wurden im ganzen sechs Turmalinpräparate untersucht, von denen je zwei aus einem gelbgrünen, einem rosaroten und einem blaugrünen brasilianischen Turmalin herausgeschnitten waren. Die Konstanten bei Zimmertemperatur sind von Hayashi an denselben Präparaten bestimmt worden und daher von ihm übernommen. Die Resultate sind:

1. gelbgrüner Turmalin

Grad Celsius	$q_1 = 1{,}57 \cdot 1{,}47$ mm²	$q_2 = 2{,}34 \cdot 2{,}08$ mm²
	γ	γ
— 250	—	0,08
— 185	0,286	0,292
— 75	0,960	0,987
— 20	1,198	1,213
1	1,236	1,251
18,5	1,268	1,294
79	1,325	1,349
99	1,341	1,360
135	1,372	1,390
215	1,478	1,501
305	1,655	1,683
375	1,86	1,87

2. rosaroter Turmalin

Grad Celsius	$q_1 = 2{,}08 \cdot 3{,}03$ mm²	$q_2 = 5{,}05 \cdot 2{,}08$ mm²
	γ	γ
— 250	—	0,08
— 185	0,300	0,300
— 75	0,984	0,979
— 20	1,218	1,221
1	1,271	1,270
20	1,311	1,316
79	1,405	1,403
99	1,425	1,427
135	1,460	1,461
215	1,546	1,542
305	1,725	1,726
375	1,94	1,94

3. blaugrüner Turmalin

Grad Celsius	$q_1 = 3{,}98 \cdot 2{,}12$ mm²	$q_2 = 2{,}87 \cdot 2{,}16$ mm²
	γ	γ
— 250	0,04	—
— 185	0,140	0,145
— 75	0,634	0,670
— 20	0,923	0,946
1	0,995	1,014
20	1,049	1,070
79	1,162	1,179
99	1,180	1,195
135	1,210	1,224
215	1,261	1,276
305	1,375	1,387
375	1,52	1,53

Hieraus ersieht man vor allem die gute Übereinstimmung der Beobachtungen an zwei Präparaten aus demselben Kristall. Die kleinen Abweichungen erklären sich leicht aus kleinen Strukturverschiedenheiten, die auftreten können, obwohl die Präparate aus dem gleichen Kristall geschnitten sind.

Besonders auffällig ist der Einfluß der Farbe: also genügen Spuren von Beimengungen, um die Erscheinung stark zu beeinflussen.

Um die Abhängigkeit von der Temperatur recht anschaulich zu machen, sind die mittleren Resultate für die drei Turmalinarten durch drei Kurven dargestellt (s. S. 27 u. 28). Wie sehr auch die einzelnen Werte bei den drei Sorten von Turmalin verschieden sind, so zeigen die Kurven doch einen ähnlichen Charakter. Die Größe nimmt ab mit abnehmender Temperatur, und wenn eine Interpolation in der Nähe des absoluten Nullpunktes erlaubt wäre, so würde man auf ein völliges Verschwinden schließen.

Erwähnt sei noch, daß die Werte bei 375° unter viel ungünstigeren Verhältnissen beobachtet wurden als die übrigen. Die Isolation der Kristalle — nicht etwa der Bernsteine, deren Isolation bei Wasserkühlung vorzüglich war — hatte bedeutend nachgelassen. Ich prüfte die Isolation der Kristalle dadurch, daß ich bei konstanter Temperatur dem Kristall auf dem einen Ende eine Ladung erteilte, während das andere geerdet war. Für gewöhnlich sank der Ausschlag am Elektrometer von 40 Skalenteilen auf 30 in einer Zeit von 6—8 Minuten, bei 375° aber schon in einer halben Minute. Trotzdem konnte ich bei der Kompensationsmethode die Beobachtung durchführen.

6. Die pyroelektrische Konstante anderer Kristalle.

Da das reichliche Material an Präparaten von Hayashi mir noch zur Verfügung stand, habe ich mit einer großen Anzahl derselben die gleichen Beobachtungen wie an Turmalin angestellt. Freilich durfte ich diese Kristalle nicht allzu hohen Temperaturen aussetzen; daher habe ich ihre pyroelektrische Konstante nur bis 79° beobachtet.

a) Lithiumsulfat-Monohydrat.

Es standen zwei Kristalle von Lithiumsulfat, rechts und links, zur Verfügung. Das erste Präparat stammt aus dem Rechtskristall, das zweite aus dem Linkskristall. Die Richtungen der

Präparate waren parallel zur zweizähligen Achse. Die Isolation war sehr gut, selbst noch bei 79°. Die Resultate sind:

Grad Celsius	$q_1 = 1{,}73.1{,}51$ mm² γ	$q_2 = 2{,}76.1{,}77$ mm² γ
— 250	1,21	—
— 185	3,82	3,81
— 75	12,26	12,22
— 20	18,45	18,39
1	20,48	20,41
20	23,26	23,19
79	27,00	26,89

b) Lithiumseleniat-Monohydrat.

Aus zwei klaren Kristallen, rechts und links, konnten zwei gute Präparate herausgeschnitten werden, deren Längskanten in die Richtung der zweizähligen Achse fielen. Das erste Präparat war aus dem Rechtskristall, das zweite aus dem Linkskristall geschnitten; die Isolation war sehr gut. Die Resultate sind:

Grad Celsius	$q_1 = 1{,}58.1{,}87$ mm² γ	$q_2 = 1{,}57.1{,}85$ mm² γ
— 250	0,92	—
— 185	2,34	2,27
— 75	9,93	9,81
— 20	14,61	14,48
1	16,13	15,87
20	17,32	17,02
79	19,51	19,19

c) Neutralweinsaures Kalium.

Die Präparate waren aus einem Kristall geschnitten, den Hayashi selbst nach der alten primitiven Methode des Kristallisierens erhalten hatte. Der Kristall war zwar nicht in der Mitte, wohl aber am Rande ganz klar und homogen gewesen, sodaß man sehr schöne Präparate herausschneiden konnte, deren Güte aus den gut übereinstimmenden Resultaten ersichtlich ist. Hieran kann man den großen Vorteil erkennen, den man erreicht, wenn man nicht die natürlichen Kristalle, sondern geschickt ausgewählte Präparate verwendet, worauf Geheimrat Voigt ausdrücklich hingewiesen hat.

Die Präparate waren in der Richtung der zweizähligen Achse orientiert. Ich erhielt:

Grad Celsius	$q_1 = 1{,}80 \cdot 5{,}50$ mm²	$q_2 = 1{,}89 \cdot 3{,}10$ mm²
	γ	γ
— 250	0,39	—
— 185	0,99	1,00
— 75	3,32	3,31
— 20	5,11	5,10
1	5,60	5,60
20	5,97	5,95
79	6,91	6,87

d) Lithiumtrinatriumseleniat-Hexahydrat.

Der Kristall, aus dem die Präparate stammten, hatte die Flächen (100), (111), (1$\bar{1}$1), (10$\bar{1}$) und (513). Die Orientierung war parallel zur Hauptachse; die Isolation war gut.

Grad Celsius	$q_1 = 2{,}97 \cdot 1{,}97$ mm²	$q_2 = 2{,}97 \cdot 1{,}99$ mm²
	γ	γ
— 250	0,35	—
— 185	0,92	0,93
— 75	2,93	2,95
— 20	4,59	4,58
1	5,08	5,06
20	5,37	5,38
79	6,35	6,39

e) Kaliumlithiumsulfat.

Bei diesem Kristall tritt eine merkwürdige Erscheinung auf, die schon Hayashi feststellen konnte. Wenn man mit ihm eine Reihe von Beobachtungen anstellt, so nimmt der Wert für die pyroelektrische Konstante zu, obgleich die Temperatur der Umgebung und überhaupt die ganze Anordnung nicht geändert wird. Schon Hayashi sprach die Vermutung aus, daß dies eine analoge Erscheinung sein könnte, wie sie bei der Magnetisierung des Eisens oder bei der Deformation eines festen Körpers vorkommt, nämlich eine Erscheinung, die aus einem Nicht-Zurückkehren zu einem ursprünglichen Zustand entsteht, sozusagen eine quasielastische Nachwirkung. Deshalb mußte vor jeder Beobachtungsreihe das Präparat einige Male erwärmt und wieder abgekühlt werden. Dann stellten sich gut übereinstimmende Werte ein. Die Isolation war sehr gut.

Grad Celsius	$q_1 = 3{,}02 \cdot 2{,}15$ mm²	$q_2 = 3{,}06 \cdot 2{,}13$ mm²
	γ	γ
— 185	0,69	0,70
— 75	2,48	2,51
— 20	4,09	4,10
1	4,51	4,51
20	4,84	4,86
79	5,33	5,37

f) Rechtsweinsaures Ammonium.

Auch diesen Kristall hat Hayashi selbst hergestellt, und zwar besaß er die gewöhnliche Form mit den Flächen (100), (001), (10$\bar{1}$), (101), (011), (111), (11$\bar{1}$). Die Längskante der Präparate verlief parallel der zweizähligen Achse. Die Isolation war gut.

Grad Celsius	$q_1 = 3{,}44 . 2{,}32$ mm²	$q_2 = 3{,}10 . 2{,}00$ mm²
	γ	γ
— 250	0,15	—
— 185	0,31	0,32
— 75	1,18	1,18
— 20	2,40	2,42
1	2,56	2,59
20	2,82	2,86
79	3,39	3,46

g) Lithiumnatriumsulfat.

Den einen Kristall hatte Hayashi gezüchtet; es war ein Zwilling, dessen Individuen zu (000$\bar{1}$) symmetrisch lagen. Einen zweiten hatte er wie überhaupt die meisten Kristalle von Herrn C. Goldbach in Zell bezogen. Auch dieser war von der gleichen Form. Die Isolation war gut. Die Resultate stimmen recht gut überein, obwohl die beiden Präparate von zwei verschiedenen Kristallen stammen:

Grad Celsius	$q_1 = 3{,}20 . 2{,}04$ mm²	$q_2 = 3{,}21 . 2{,}03$ mm²
	γ	γ
— 250	0,12	—
— 185	0,30	0,28
— 75	0,87	0,88
— 20	1,63	1,63
1	2,04	2,03
20	2,28	2,24
79	2,77	2,71

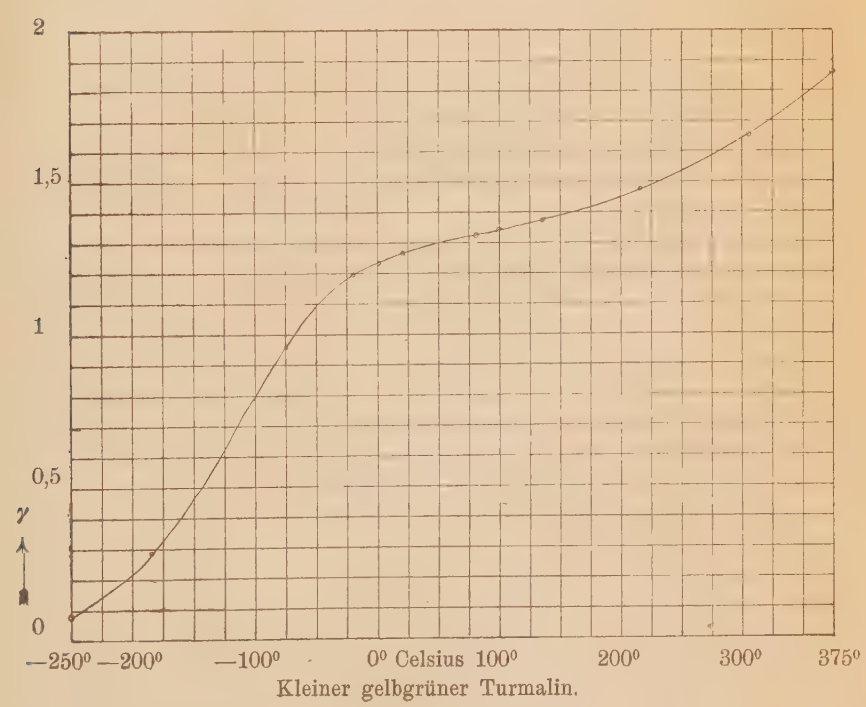
h) Strontiumditartrat-Tetrahydrat.

Von den zwei Kristallformen des Strontiumditartrat, von denen die eine monoklin, die andere triklin ist, lag nur die gewöhnliche der monoklin sphenoidischen Gruppe vor mit den herrschenden Flächen von (010), (100) und mit den kleinen Flächen von (013), (01$\bar{3}$), (011), (3$\bar{1}$0), (310) und (0$\bar{1}$0). Da der Kristall nach der Fläche (010) spaltbar ist, so war es sehr schwer, ein Stäbchen parallel zur zweizähligen Achse herauszuschneiden. Er spaltete sich sehr leicht beim Schleifen; trotzdem konnten zwei Stäbchen gewonnen werden, deren Achse der zweizähligen Achse parallel lagen. Die Isolation war ausgezeichnet.

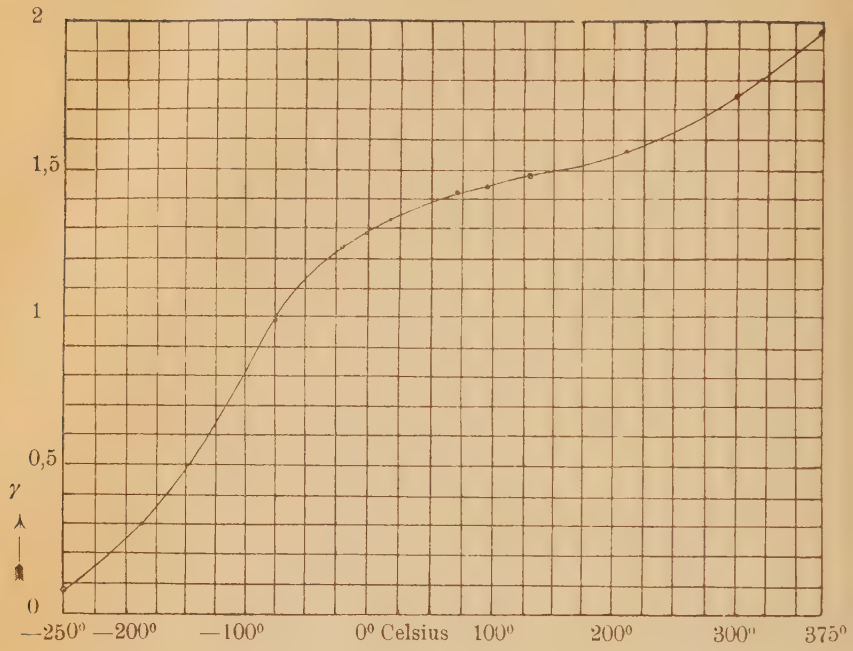
Grad Celsius	$q_1 = 2{,}96 \cdot 2{,}30$ mm²	$q_2 = 3{,}13 \cdot 1{,}98$ mm²
	γ	γ
— 250	0,04	—
— 185	0,12	0,13
— 75	0,45	0,45
— 20	0,64	0,65
1	0,69	0,69
20	0,728	0,729
79	0,83	0,82

Die graphischen Darstellungen der Resultate finden sich S. 28 ff.

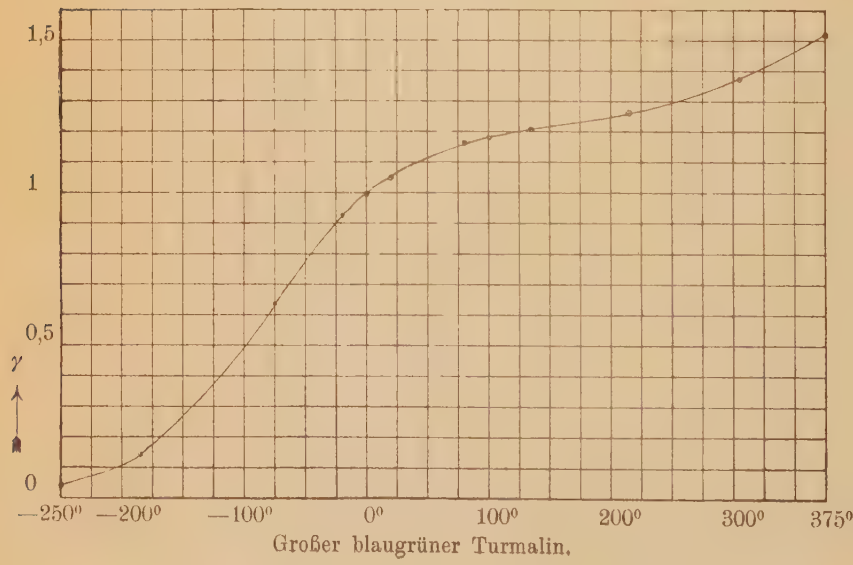
Herrn Geheimrat Voigt, der mich zu dieser Arbeit angeregt hat, spreche ich für sein mir gewidmetes Interesse meinen herzlichsten Dank aus. Besonders dankbar bin ich für die Anschaffung der kostbaren Apparate, die ich im Verlaufe der Arbeit nötig hatte. Seinen Assistenten, den Herren Dr. Gustav Rümelin und Dr. Heinrich Hertenstein, bin ich zu großem Danke verpflichtet, da sie mir mit ihren reichen Kenntnissen und praktischen Erfahrungen hilfreich beistanden.



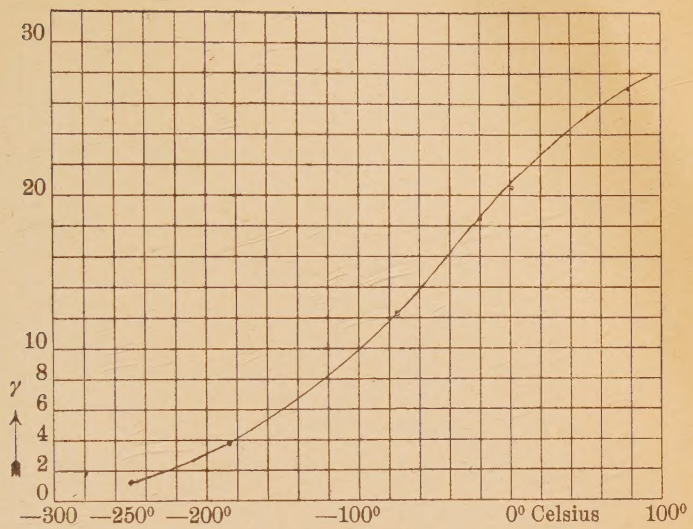
Kleiner gelbgrüner Turmalin.



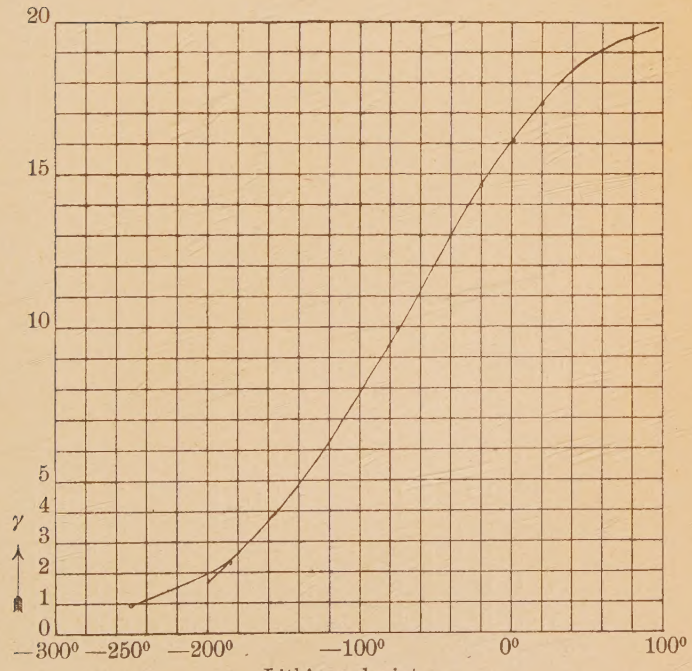
Großer rosaroter Turmalin.



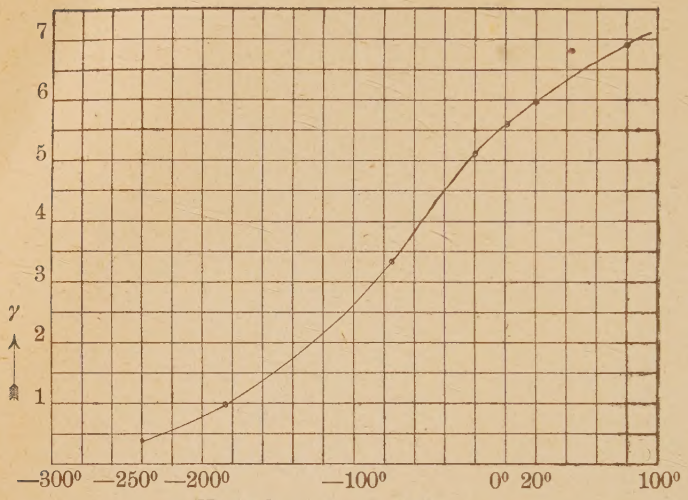
Großer blaugrüner Turmalin.



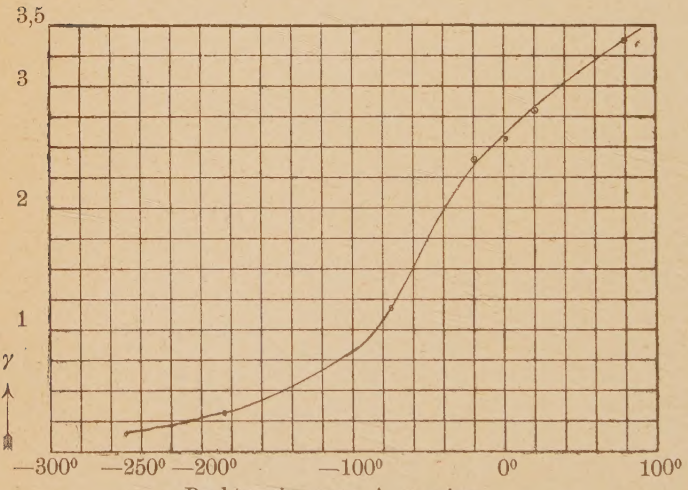
Lithiumsulfat.



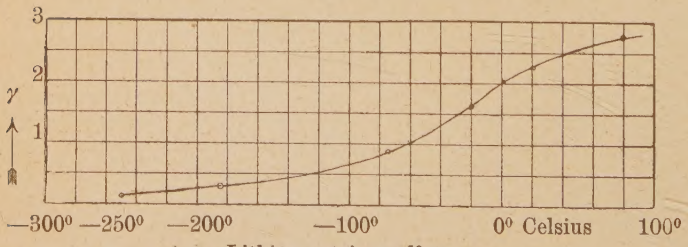
Lithiumseleniat.



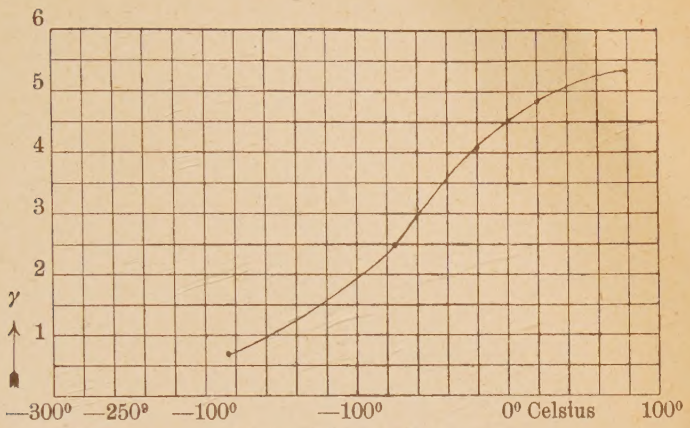
Neutralweinsaures Kalium.



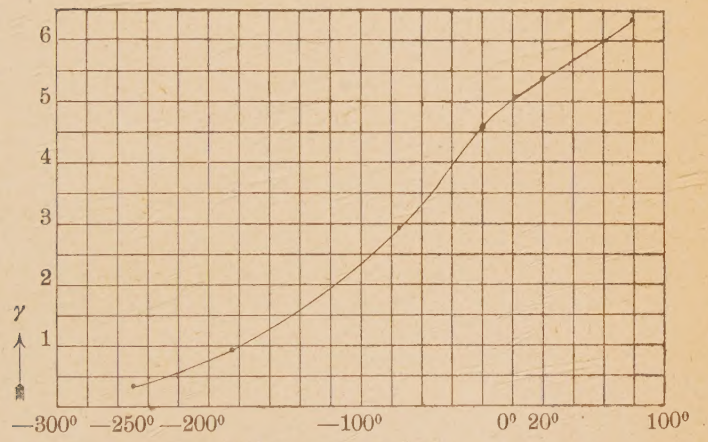
Rechtsweinsaures Ammonium.



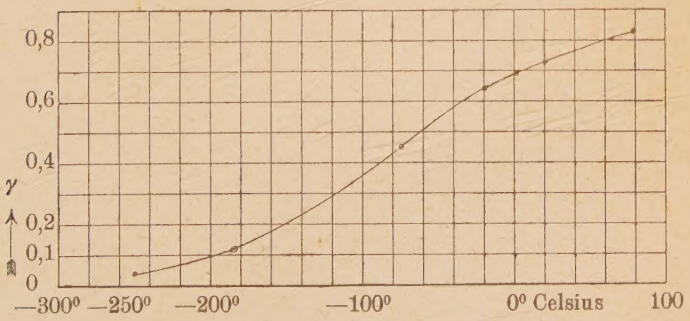
Lithiumnatriumsulfat.



Kaliumlithiumsulfat.



Lithiumnatriumseleniat.



Strontiumditartrat.

Lebenslauf.

Ich, Martin Walter Ackermann, bin zu Eisenach am 11. Juni 1889 als Sohn des Kaufmanns Bernhard Ackermann und seiner Ehefrau Martha, geb. Teuchert, geboren worden. Ostern 1899 trat ich in das Gymnasium Casimirianum zu Coburg ein und verließ es Ostern 1908 mit dem Reifezeugnis. In Lausanne, Berlin und Göttingen widmete ich mich dem Studium der Physik, Mathemathik und Philosophie. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Dozenten: Börnstein, Carathéodory, Dufour, Hettner, Hilbert, Husserl, Klein, Landau, Nelson, Nernst, Riecke, Riehl, Rubens, H. A. Schwarz, Simon, Slaby, Voigt, Wölflin. Ihnen gebührt mein Dank.